

①



Int. Cl.:

C 0 2/02

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



②

Deutsche Kl.: 39 b5, 22/02

⑩

⑪

⑫

⑬

⑭

Offenlegungsschrift 2 155 259

Aktenzeichen: P 21 55 259.0

Anmeldetag: 6. November 1971

Offenlegungstag: 10. Mai 1973

Ausstellungspriorität: —

⑮

Unionspriorität

⑯

Datum: —

⑰

Land: —

⑱

Aktenzeichen: —

⑤④

Bezeichnung:

Silylsubstituierte Harnstoffderivate und ein Verfahren zu ihrer Herstellung

⑥①

Zusatz zu: —

⑥②

Ausscheidung aus: —

⑦①

Anmelder:

Bayer AG, 5090 Leverkusen

Vertreter gem. § 16 PatG: —

⑦②

Als Erfinder benannt:

Wagner, Kuno, Dr., 5090 Leverkusen;
Oertel, Günter, Dr.; Göllitz, Hans Dieter, Dr.; 5000 Köln;
Quiring, Bernd, Dr., 5090 Leverkusen

DT 2155 259

~~FARBENFABRIKEN~~ BAYER AG

LEVERKUSEN - Bayerwerk
Zentralbereich
Patente, Marken und Lizenzen
GM/HG

5. Nov. 1971

Silylsubstituierte Harnstoffderivate und ein
Verfahren zu ihrer Herstellung

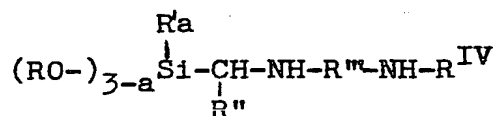
Silylsubstituierte Harnstoffderivate sind aus der deutschen Offenlegungsschrift 1 812 562 bekannt geworden. Sie werden durch Umsetzung von Aminoalkylsilanderivaten mit Isocyanatgruppen aufweisenden Polyäthern hergestellt. Die dabei erhaltenen Stoffe eignen sich als Haftvermittler, ferner als grenzflächenaktive Agentien und als Vorprodukte zur Herstellung von Organopolysiloxanen. Ein wesentliches Merkmal dieser silylsubstituierten Harnstoff-Derivate ist ihr Aufbau aus Polyäthern, die lediglich eine Urethangruppe bezogen auf jede Hydroxygruppe des Polyäthers aufweisen, d.h. eine extrem geringe Urethangruppenkonzentration enthalten und als Harnstoffgruppen lediglich silylsubstituierte Harnstoffendgruppen besitzen. Diese Produkte eignen sich jedoch nicht zur Herstellung von kaltvernetzbaaren hochwertigen Filmen, lichtechten Lacken, Fasern, Beschichtungen und Flächengebilden hoher Zähigkeit, Festigkeit, hoher Härte, Abriebfestigkeit, Reißfestigkeit und hoher Elastizität. Sie besitzen zwar gegenüber Feuchtigkeit eine hohe Reaktivität, sind jedoch nicht lagerbeständig und infolge ihrer schlechten mechanischen Eigenschaften für einen praktischen Einsatz ungeeignet. Aminomethylalkoxysilan-Derivate enthaltende polymere Verbindungen mit hoher Lagerstabilität bei gleichzeitig hoher Reaktivität bei ihrer Applikation sowie hohem Wertenniveau der Endprodukte

sind indessen bisher nicht bekannt geworden.

Solche technisch vorteilhaften Produkte werden mit der vorliegenden Erfindung zur Verfügung gestellt.

Überraschend wurde gefunden, daß man die hohe Reaktivität α -Aminomethyl-alkoxy-silan-Derivate enthaltender Polyadditionsverbindungen auch sehr hohen Molekulargewichts in vielfältiger Form in technisch verwertbarer Weise gezielt steuern kann, d.h. je nach gewünschtem Applikationsgebiet der Verfahrensprodukte die Reaktivität bei gleichzeitig hoher Lagerbeständigkeit steigern oder mäßigen kann und ferner das Eigenschaftsniveau vernetzter Endprodukte gegenüber dem bisherigen Stand der Technik außerordentlich erhöhen kann. Trotz extrem hoher Reaktivitäten der Verfahrensprodukte gegenüber Feuchtigkeit kann dabei ein störungsfreier Aufbau der Polyadditionsprodukte durchgeführt werden. In besonders bevorzugter Form gelingt dies durch die Synthese von solchen Polyadditionsprodukten, die durch Wasserstoffbrückenbindungen und Molekularassoziation ausgeprägte Assoziationstendenz zeigen und ferner durch Anwendung bisher unbekannter, spezifisch stabilisierender Stoffe bei der Synthese.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Alkoxysilangruppen aufweisenden Polyadditionsprodukten, dadurch gekennzeichnet, daß man Verbindungen der allgemeinen Formel



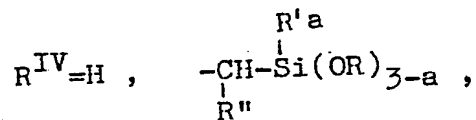
in der

R ein C_1 - C_{18} -Alkyl- oder C_4 - C_{14} -Cycloalkylrest oder ein Phenylrest,

R' ein gegebenenfalls halogen- oder cyansubstituierter C₁-C₁₀-Alkyl-, C₄-C₁₀-Cycloalkyl- oder C₆-C₁₀-Aryl-rest,

R'' ein Wasserstoffatom oder ein Methyl- oder Phenylrest,

R''' ist ein zweiwertiger aliphatischer, cycloaliphatischer, araliphatischer oder aromatischer Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 16 Kohlenstoffatomen,



a = 0, 1, 2 ist,

mit Polyisocyanaten und gegebenenfalls Verbindungen mit mindestens zwei aktiven Wasserstoffatomen vom Molekulargewicht von 62 bis 6000, gegebenenfalls in Gegenwart von Lösungsmitteln, umgesetzt.

Als Ausgangsmaterialien für die Herstellung der erfindungsgemäßen Verfahrensprodukte kommen die an sich bekannten aliphatischen, cycloaliphatischen, araliphatischen und aromatischen Polyisocyanate in Betracht, beispielsweise 1,4-Tetramethylen-diisocyanat, 1,6-Hexamethylen-diisocyanat, 1,12-Dodecandiisocyanat, Cyclohexan-1,3- und -1,4-diisocyanat sowie beliebige Gemische dieser Isomeren, 1-Isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-isocyanatomethyl-cyclohexan, 1,3- und 1,4-Phenylen-diisocyanat, 2,4- und 2,6-Toluylen-diisocyanat sowie beliebige Gemische dieser Isomeren, m-Xylylen-diisocyanat, 2,4- und 2,6-Hexahydrotoluylen-diisocyanat sowie beliebige Gemische dieser Isomeren, n,n'-Diisocyanatodicyclohexylmethan, Diphenylmethan-4,4'-diisocyanat, Naphthyl-1,5-diisocyanat, Triphenylmethan-4,4',4''-triisocyanat, Polyphenylpolymethylen-polyisocyanate wie sie durch Anilin-Formaldehyd-Kondensation und anschließende Phosgenierung erhalten werden, Carbodiimidisocyanat-Addukte aufweisende Polyisocyanate, wie sie gemäß der deutschen Patentschrift 1 092 007 erhalten werden, Diisocyanate, wie sie in der

amerikanischen Patentschrift 3 492 330 beschrieben werden, Allophanatgruppen aufweisende Polyisocyanate, wie sie gemäß der britischen Patentschrift 994 890, der belgischen Patentschrift 761 626 und der veröffentlichten holländischen Patentanmeldung 7 102 524 beschrieben werden, Isocyanatgruppen aufweisende Polyisocyanate, wie sie in den deutschen Patentschriften 1 022 789 und 1 027 394 sowie in den deutschen Offenlegungsschriften 1 929 034 und 2 004 048 beschrieben werden, Biuretgruppen aufweisende Polyisocyanate, wie sie in der deutschen Patentschrift 1 101 394, in der britischen Patentschrift 889 050 und in der französischen Patentschrift 7 017 514 beschrieben werden, durch Telomerisationsreaktionen hergestellte Polyisocyanate, wie sie in der belgischen Patentschrift 723 640 beschrieben werden, Estergruppen aufweisende Polyisocyanate gemäß den britischen Patentschriften 956 474 und 1 072 956, ferner aliphatische, cycloaliphatische, araliphatische oder aromatische Polyisocyanate wie sie von W. Siefgen in Justus Liebig's Annalen der Chemie, 562, Seiten 75 bis 136, genannt werden, Umsetzungsprodukte der obengenannten Isocyanate mit Acetalen gemäß der deutschen Patentschrift 1 072 385, Isocyanate, wie sie in den deutschen Patentschriften 1 022 789 und 1 027 394 genannt werden.

Selbstverständlich ist es auch möglich, beliebige Mischungen der obengenannten Polyisocyanate zu verwenden.

Besonders bevorzugt werden in der Regel die technisch leicht zugänglichen Polyisocyanate, z.B. das 2,4- und 2,6-Toluylen-diisocyanat sowie beliebige Gemische dieser Isomeren und Polyphenyl-polymethylen-polyisocyanate, wie sie durch Anilin-Formaldehyd-Kondensation und anschließende Phosgenierung hergestellt werden.

Ferner sind bevorzugt 1,4-Tetramethylen-diisocyanat, 1,6-Hexamethylen-diisocyanat, 1-Isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-isocyanatomethyl-cyclohexan, m-Xylylen-diisocyanat und 4,4'-Diisocyanato-dicyclohexylmethan.

Als gegebenenfalls mitzuverwendende Verbindungen, die mindestens zwei mit Isocyanaten reaktionsfähige Wasserstoffatome aufweisen, sind vorzugsweise Polyhydroxylverbindungen oder Polyamine zu verstehen. Diese Verbindungen haben Molekulargewichte von 62 bis 10 000, bevorzugt von 800 - 5000. Sie sind an sich bekannt und z.B. im Kunststoff-Handbuch, Band VII, Polyurethane, von Vieweg und Höchtlen, Carl Hanser Verlag München, 1966, Seiten 45 - 74 beschrieben. Als Beispiele seien genannt: Äthylenglykol, Butylenglykol, Hexandiol 1,6, Äthylendiamin, Trimethylolpropan, Sorbit, Pentaerythrit, Sucrose.

Genannt seien ferner beispielhaft aus mono- oder polyfunktionellen Alkoholen und Carbonsäuren oder Oxycarbonsäuren, gegebenenfalls unter Mitverwendung von Aminoalkoholen, Diaminen, Oxyaminen oder Aminocarbonsäuren nach bekannten Verfahren hergestellte, lineare oder verzweigte Polyester oder Polyesteramide, die auch Heteroatome, Doppel- und Dreifachbindungen sowie modifizierende Reste von ungesättigten oder gesättigten Fettsäuren oder Fettalkohole enthalten können. Genannt seien ferner durch Polymerisation von Alkylenoxyden, Diäthylenoxid, Propylenoxid, Styroloxid, Epichlorhydrin oder Tetrahydrofuran gewonnene lineare Polyalkylen-glykoläther. Auch Mischpolymerisate können Verwendung finden. Geeignet sind ferner durch Anlagerung der genannten Alkylenoxide an z.B. polyfunktionelle Alkohole, Aminoalkohole oder Amine gewonnene lineare oder verzweigte Anlagerungsprodukte. Als polyfunktionelle Startkomponenten für die Addition der Alkylenoxide seien beispielhaft genannt: H_2O , Äthylenglykol, 1,2-Propylenglykol, Trimethylolpropan, 1,2,4-Butantriol, Glycerin, Pentaerythrit, Sorbit sowie Oligosaccharide und deren wässrige Lösungen, Poly-

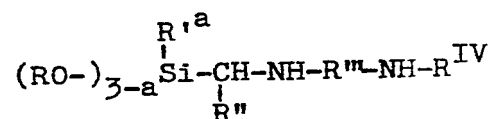
Le A 14 026 - 5 -

sacharide, Ricinusöl, Äthanolamin, Diäthanolamin, Triäthanolamin, Anilin, Arylendiamine, Alkylendiamine vom Typ Äthylendiamin, Tetra- oder Hexaäthylendiamin und auch Ammoniak. Selbstverständlich können auch Gemische linearer und/oder verzweigter Polyalkylenglykoläther verschiedenen Typs eingesetzt werden. Diese Polyalkylenglykoläther können auch in Mischung mit anderen Hydroxylverbindungen oder Aminen verwendet werden, z.B. in Mischung mit 1,4-Butylenglykol, Trimethylolpropan, Glycerin, 2,3-Butylenglykol, Pentaerythrit, Weinsäureestern, Ricinusöl, Tallöl, Polyestern, OH-gruppenhaltigen Polycarbonaten, Polyacetalen, Polyamiden, Polylactonen, Polylactamen. Auch OH- und/oder SH-Gruppen aufweisende Polythioäther, mit Alkylenoxid umgesetzte Phenole, Formaldehydharz, Hydrierungsprodukte von Äthylen-Olefin-Kohlenoxid-Mischpolymerisaten und Epoxidharzen, ferner Aminogruppen aufweisende Verbindungen wie Aminopolyäther, Polyester oder Polyurethane, darüber hinaus Carboxylgruppen und/oder cyclische Anhydridgruppen aufweisende Verbindungen, die daneben noch Äther-, Ester-, Amid-, Harnstoff-, Urethan- oder Thioäthergruppen enthalten können, seien als Beispiele für geeignete, aktive H-Atome aufweisende Verbindungen genannt.

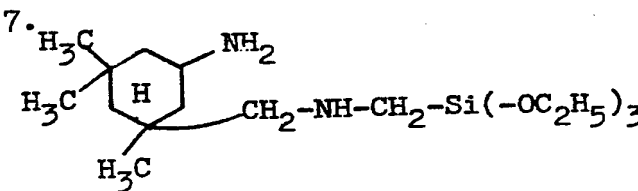
Erfindungsgemäß bevorzugte Verbindungen sind mindestens zwei Hydroxylgruppen aufweisende Polyester vom Molekulargewicht 400 bis 4000, die z.B. durch Umsetzung von Adipinsäure oder Phthalsäure mit z.B. Äthylenglykol, Butylenglykol, Hexandiol-1,6 oder Neopentylglykol hergestellt werden, Polyäther vom Molekulargewicht 400 bis 4000, wie sie z.B. durch Polymerisation von Tetrahydrofuran erhalten werden, Thioäther vom Molekulargewicht 400 bis 4000, welche z.B. durch Selbstkondensation von Thiodiglykol erhalten werden, mindestens zwei Hydroxylgruppen aufweisende Polycarbonaten vom Molekulargewicht 400 bis 4000, welche z.B. durch Umsetzung

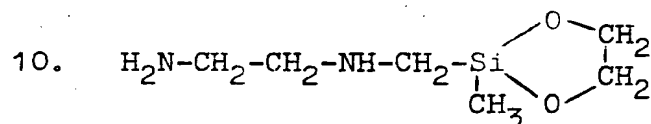
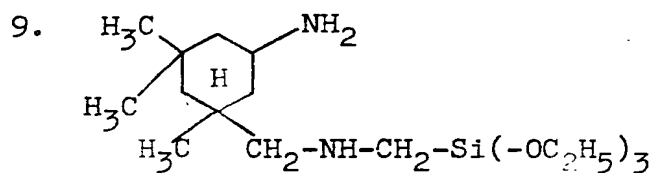
von Hexandiol-1,6 mit Diphenylcarbonat erhalten werden.

Zur Herstellung der Verfahrensprodukte einzusetzende Silanderivate der Formel



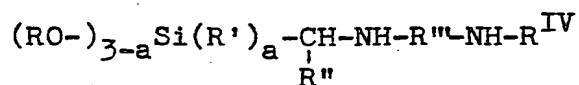
in der R, R', R'', R^m, R^{IV} und a die bereits erwähnte Bedeutung haben, sind z.B. folgende Verbindungen:

1. $H_2N-CH_2-CH_2-NH-CH_2-Si(-OC_2H_5)_3$
2. $H_2N-CH_2-CH_2-NH-CH_2-\underset{\underset{CH_3}{|}}{Si}(-OC_2H_5)_2$
3. $H_2N-CH_2-CH_2-NH-CH_2-Si(-OCH \begin{array}{l} \nearrow CH_3 \\ \searrow CH_3 \end{array})_3$
4. $H_2N-CH_2-CH_2-NH-CH_2-Si(-OC_4H_9)_3$
5. $H_2N-CH_2-CH_2-NH-CH_2-Si(-OCH_2-C_6H_5)_3$
6. $H_2N-(CH_2)_6-NH-CH_2-Si(-OC_2H_5)_3$
7. 
8. $(C_2H_5O)_3Si-CH_2-HN-(CH_2)_6-NH-CH_2-Si(-OC_2H_5)_3$



Diese Silanderivate können entsprechend der Lehre der deutschen Offenlegungsschriften 1 812 564 und 1 812 562 hergestellt werden. Allgemein kann man sie z.B. durch Umsetzung von Aminen der Formel $R^{\text{IV}}\text{-HN-R}^{\text{III}}\text{-NH}_2$ mit z.B. Chlormethyl-triäthoxysilan, Brommethyl-triäthoxysilan, Methyl-chlor-methyldiäthoxysilan, Dimethyl-chlormethyl-äthoxysilan, Methyl-brommethyl-diäthoxysilan, Methyl-brommethyl-di-n-propoxysilan herstellen.

Zur Herstellung der Verfahrensprodukte verfährt man in der Weise, daß man ein Silanderivat der Formel



in der R, R', R'', R''', R^{IV}, a die bereits angegebene Bedeutung aufweisen, mit einem Polyisocyanat, gegebenenfalls mit Verbindungen mit mindestens zwei aktiven Wasserstoffatomen bei einer Temperatur zwischen -20°C und 150°C, vorzugsweise in Gegenwart eines Lösungsmittels umgesetzt. Die Mengenverhältnisse zwischen des Polyisocyanats und dem Silanderivat der obengenannten Formel und den gegebenenfalls mitzuverwendenden Verbindungen mit aktiven H-Atomen bemißt man so, daß man im allgemeinen äquivalente Mengen einsetzt, d.h. daß eine Isocyanatgruppe zur Reaktion mit einer Amino-
gruppe kommt. Es ist dabei durchaus möglich, die Poly-

isocyanate in verkappter Form einzusetzen, d.h. als Reaktionsprodukt mit einer leicht abspaltbaren Bindung z.B. als Reaktionsprodukt mit Phenolen, tert. Butanol, Imidazol, als Urettdionderivat oder als Bisulfitaddukt. Die Verwendung von Isocyanaten in verkappter Form ist an sich bekannt. Bevorzugt werden α,ω -Diisocyanato-Polyester, α,ω -Diisocyanatopolyäther, α,ω -Diisocyanato-Polyesterurethane und/oder Polyharnstoffe und zusätzlich Kettenverlängerungsmittel verwendet, bevorzugt Diamine, z.B. Äthylendiamin, Trimethylendiamin, 1,6-Hexamethylendiamin, 1-Amino-3,3,5-trimethyl-5-aminomethylcyclohexan, 4,4'-Diaminodicyclohexylmethan, Hydrazin, Hydrazinhydrat, Carbodihydrazid, 4,4'-Diaminodiphenylmethan.

Die Umsetzung der obengenannten Reaktionskomponenten erfolgt vorzugsweise in Gegenwart eines Lösungsmittels, z.B. in Gegenwart von Benzol, Toluol, Cyclohexan, Aceton, Essigester, Tetralin, Dimethylformamid, Äthanol, n-Propanol, n-Butanol.

Überraschenderweise wurde beobachtet, daß die Verfahrensprodukte in stabiler lagerbeständiger Form erhalten werden, wenn bei der Umsetzung des obengenannten Silanderivats der allgemeinen Formel mit den Polyisocyanaten sekundäre oder tertiäre Alkohole halogenierte Alkohole, araliphatische Alkohole oder halogenierte Kohlenwasserstoffe oder acylierte Amide anwesend sind. Dementsprechend ist erfindungsgemäß ein Verfahren bevorzugt, das darin besteht, daß das Lösungsmittel vollständig oder teilweise aus sekundären oder tertiären Alkoholen oder halogenierten Kohlenwasserstoffen oder acylierten Amiden besteht. Die sekundären oder tertiären Alkohole oder halogenierten Kohlenwasserstoffe oder acylierten Amide können dabei in einer Menge von 0,5 bis 97 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 80 Gew.-%, bezogen auf die Summe der Reaktionskomponenten, mitverwendet werden. Auf diese Weise gelingt es, eine vorzeitige Gelierung, Vernetzung oder Sedimentbildung der im Lösungsmittel gelösten Umsetzungsprodukte zu verhindern.

Als sekundäre und tertiäre Alkohole seien Isopropanol, Isobutanol, Cyclohexanol, tert. Amylalkohol, tert. Butanol, als chlorierte Alkohole Chloräthanol, Trichloräthanol, als araliphatische Alkohole Benzylalkohol genannt. Isopropylalkohol und tert. Butanol sind bevorzugt. Bevorzugte Lösungsgemische sind Toluol-Isopropanol(1:1), Toluol-tert. Butanol(1:1), Xylol-Isopropanol-Äthanol(1:1:1), Toluol-tert. Butanol-n-Butanol(1:1:1), (Gew.-Verhältnisse).

Mit zu verwendende halogenierte Kohlenwasserstoffe sind z.B. Äthylenchlorid, Chloroform, Trichlormonofluormethan, Perchloräthylen oder Trichloräthylen. Als acylierte Amide seien insbesondere Dimethylformamid, Methylformamid und Dimethylacetamid genannt.

Die stabilisierende Wirkung der sekundären oder tertiären Alkohole kann weiter erhöht und gleichzeitig die Reaktivität der Verfahrensprodukte bei der Vernetzung durch Luftfeuchtigkeit außerordentlich gesteigert werden, wenn zusätzlich kleine Mengen an Säureanhydriden und Säuren oder Säuren abspaltende Verbindungen zugesetzt werden. Die aktivierende Wirkung dieser sauren Zusätze kommt beim Verdampfungsprozeß zur Wirkung, während in verschlossenen Lösungen durch diese Zusätze eine völlig konstante Viskosität der Lösungen erreichbar ist, die über einen Zeitraum von einem halben Jahr innerhalb der Fehlergrenze der Messung konstant bleibt. Diese Stabilisierung mit aktivierender Wirkung bei der Durchführung von Vernetzungsreaktionen ist von entscheidender praktischer Bedeutung, weil nicht nur eine lange Standstabilisierung in gegenüber Luftfeuchtigkeit verschlossenen Gefäßen gewährleistet wird, sondern auch eine außerordentlich rasche Vernetzungsreaktion zu einem gewünschten Zeitpunkt selbst bei Temperaturen um -10°C durchführbar wird. Hierdurch gelingt es, die erfindungsgemäßen, hochreaktiven und extrem leicht über Siloxangruppen vernetzbaren neuen Stoffe in lagerstabile Produkte zu überführen, wodurch eine

außerordentlich breite Anwendungsmöglichkeit der neuen, zu einem gewünschten Zeitpunkt leicht vernetzungsfähigen Polymeren, gegeben ist. Hierbei werden Polymere aufgebaut, die in ihrer Vernetzungsgeschwindigkeit und im quantitativen Ablauf der Vernetzung unter Bildung stabiler Polysiloxan-Bindungsarten bisher in der Chemie vernetzungsfähigen Hochpolymerer eine Spitzenstellung einnehmen.

Das erfindungsgemäße Verfahren ermöglicht den Aufbau mannigfaltig variationsfähiger Polymerer, die durch Luftfeuchtigkeit oder Feuchtigkeit enthaltende organische Lösungsmittel bzw. Feuchtigkeit enthaltende indifferenten Gase kalt vernetzbar sind und die gewünschtenfalls selbst bei Temperaturen unter 0°C ohne Katalysatoren, ohne zusätzliche Vernetzer und ohne Hitzeeinwirkung vernetzt werden können.

Als Säuren, Säureanhydride oder Säuren abspaltende Verbindungen, die im Sinne der Erfindung eine zusätzlich stabilisierende und bei der Vernetzung der erfindungsgemäßen Produkte durch Luftfeuchtigkeit stabilisierende Wirkung ausüben seien beispielsweise genannt:

Essigsäureanhydrid, Essigsäure, Ameisensäure, Propionsäure, Buttersäure, Trichloressigsäure, p-Toluolsulfonsäureester, Dimethylcarbaminsäurechlorid, Benzoylchlorid, N-Phenylcarbaminsäurechlorid, Chloracetaldehyd, Chloral, Propionsäureanhydrid, gemischte Anhydride niederer Carbonsäuren, cyclische Anhydride wie Maleinsäureanhydrid, Phthalsäureanhydrid, Tetrahydrophthalsäureanhydrid, Halbester von cyclischen Säureanhydriden, z.B. aus einem Mol Phthalsäureanhydrid mit einem Mol Methanol, Butanol, Isopropanol oder Halbester dieser cyclischen Säureanhydride mit Glykolen, die in ihrem Molekül gleichzeitig eine OH- und Carboxylgruppe enthalten, z.B. aus einem Mol Maleinsäureanhydrid oder Hexahydrophthalsäureanhydrid mit einem Mol Glykol, 1,3-Propylenglykol, 1,4-Butandiol. Auch Zusätze von kleinen Mengen leicht hydrolysierbarer Ester wie Borsäureester, Oxalsäurediäthylester, Orthoameisensäureäthylester, Umsetzungsprodukte des p-Toluol-

sulfonylisocyanats mit Alkoholen oder Aminen oder der Zusatz von kleinen Mengen an p-Toluolsulfonylisocyanat, Acylisocyanaten wie Benzoylisocyanat, Zusätze von Hydrochloriden des Trimethylamins, Triäthylamins können von Vorteil sein. Diese Stabilisatoren mit gleichzeitig beschleunigender Wirkung beim Vernetzungsprozeß werden bevorzugt in Mengen von 0,2 bis 5 Gew.-%, bezogen auf Festsubstanz, den Lösungen der Verfahrensprodukte in Alkoholmischungen aber auch in stabilisierenden Lösungsmitteln wie Chloroform, Methylenchlorid, Perchloräthylen, Trichloräthylen, Dimethylformamid, Dimethylacetamid, Formamid zugesetzt.

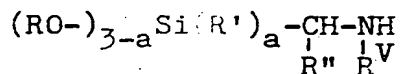
Werden die Verfahrensprodukte in Abwesenheit von stabilisierend wirkenden Alkoholen oder vorgenannten Lösungsmitteln synthetisiert, so kann es oft zweckmäßig sein, den Lösungen der Verfahrensprodukte in indifferenten organischen Lösungsmitteln wie Aceton, Methyläthylketon, Methylisopropylketon, Äthylacetat, Butylacetat, Xylol, Toluol, Dioxan, 1,3-Dioxan, Cyclohexanon oder Mischungen dieser Lösungsmittel auch wasserbindende Mittel, wie Methoxymethylisocyanat, Phenylisocyanat, p-Tolylsulfonylisocyanat, Acylisocyanate, Chlorcarbonylisocyanat, leicht verseifbare Ester der Oxalsäure oder Borsäureester zuzusetzen und anschließend zusätzlich die stabilisierend wirkenden Alkohole beizumischen. Gewünschtenfalls können auch erhöhte Mengen z.B. 10 - 15 Gew.-% an aliphatischen, cycloaliphatischen, araliphatischen Carbonsäureanhydriden, gemischten Anhydriden oder cyclischen Anhydriden zugegeben werden. Dabei können sich in den gelösten Verfahrensprodukten über Austauschreaktionen mit Alkoxygruppen partiell in geringem Umfang Acyloxy-silan-Gruppierungen oder bei Zusatz freier Carbonsäuren partiell Silanolgruppen ausbilden.

Den Verfahrensprodukten können die an sich bekannten aktiven oder inaktiven Füllstoffe zugegeben werden, z.B. Kreide, Talkum, Kieselerde, Kieselgel, Quarzpulver, Titan-

B

dioxid, Eisenoxide, Zirkonsilicat. Calciumsulfat, Aluminiumoxid, Magnesiumoxid, Ruß, Graphit, Sand und bekannte feindisperse Füllstoffe auf der Grundlage von Siliciumoxid, wobei alle diese Füllstoffe entweder hochentwässert oder durch Entwässerung in den bevorzugten stabilisierend wirkenden Alkoholen und ihren sauren Zusätzen wasserfrei gemacht werden.

Die Verfahrensprodukte und insbesondere die erfindungsgemäß stabilisierten Produkte sind hochwertige, durch Feuchtigkeit oder verkappte Wasserabspalter kalthärtende, d.h. ohne Hitzeeinwirkung extrem leicht vernetzende Stoffe, die zu mannigfaltigen Endprodukten z.B. elastischen oder harten vernetzten Polymeren hoher Chemikalienbeständigkeit und Temperaturbeständigkeit umgewandelt werden können. Sie können zur Herstellung hochelastischer Filme, zur Herstellung hochlichtechter und chemikalienbeständiger Lacküberzüge und Beschichtungen auf beliebigen Unterlagen, zur Herstellung gummielastischer Gegenstände, Fasern, Dichtungsmassen beliebiger Art, verwendet werden, sie können ferner zum Einbetten elektrischer Vorrichtungen, zur Isolierung gegen Kälte oder Hitze, zur Laminierung der verschiedensten Pigmente, zur elastischen Umhüllung der verschiedensten wasserlöslichen Pflanzennährsalze, Arzneimittel, als Korrosionsschutzmittel, zur Metallgummierung von z.B. Silber, Aluminium, Kupfer, als gut haftende vernetzungsfreie Hydrophobiermittel, als rasch vernetzende oberflächenaktive Verbindungen, als Laminierungs- und Gummierungsmittel für Fasern und Vliese, als Vliesbinder, als hervorragende Klebstoffe Verwendung finden. Erfindungsgemäß lassen sich die verschiedensten Kunststoffsegmente über Siloxanbrücken vernetzen und miteinander kombinieren, wobei man auch vielfach den erfindungsgemäßen Produkten entweder während der Herstellung oder bei der Vernetzung Aminoalkylsilanderivate der schon genannten allgemeinen Formel



in der R, R', R'' und a die schon genannte Bedeutung aufweisen, und R^V ein Wasserstoffatom oder ein gegebenenfalls cyansubstituierter Alkyl-, Cycloalkyl-, Arylalkyl-, Aryl- oder Alkylarylrest mit bis zu 46 C-Atomen darstellt, in Mengen von 2 - 60 Gew.-% zusetzt, wodurch Haftvermögen, Vernetzungsgrad und Quellverhalten gesteuert werden können. Durch den Einsatz von erfindungsgemäß stabilisierten und bei der Applikation aktivierten Produkten werden neue wirtschaftliche Techniken in der Beschichtung, in der Imprägnierung, in der nicht klebenden Ummantelung beliebiger, synthetischer und natürlicher Fasern und Fäden durchführbar, die klebfrei beschichtet werden und mit hoher Geschwindigkeit klebfrei auf Rollen aufgerollt werden können. Auch eine rasche durchführbare Tauchlackierung, Tauchbeschichtung für die Isolierung von Kabeln, die Herstellung von rasch ab-reagierenden Kabelummantelungen für die Drahtlackierung, die Anwendung rasch vernetzender Stoffe mit Klebeeigenschaften und gutem Haftvermögen wird hierdurch in eleganter Weise ermöglicht. Interessant ist auch die rasche und klebfreie Umhüllung Feuchtigkeit enthaltender Pigmente.

Die erfindungsgemäßen Produkte können desweiteren gewünschtenfalls mit in bekannter Weise vernetzbaren Organopolysiloxanen gemischt werden, z.B. solchen, die durch Kondensation von Chlor- und Alkoxysilanen durch Cohydrolyse mit Wasser oder durch Polymerisation von cyclischen Organosiloxanen mittels alkalischer oder saurer Katalysatoren hergestellt sind und z.B. mit α, ω -Dihydroxypolydimethylsiloxanen zusammen vernetzt werden. Die Verfahrensprodukte sind desweiteren hoch-interessante reaktive Stoffe zur Durchführung von Matrix-Reaktionen nach der Lehre der belgischen Patentschrift 746 982 sowie für die Imprägnierung von Schaumstoffen.

15

Die neuen erfindungsgemäßen Stoffe ermöglichen ferner die Herstellung von durch Feuchtigkeit kaltvernetzenden Kunststoffen, z.B. von gut haftenden elastischen, hochlichtechten Überzügen und Lackierungen auf Metallen und Edelmetallen der verschiedensten Art, durch einfache und rasche Tauchlackierung von metallischen Gegenständen wie Blechen, geformten Metallteilen, ferner die Herstellung elastischer und abriebbeständiger halbharter oder harter Kunststofflackierungen.

Auch die Verwendung der erfindungsgemäßen Stoffe zur Hochveredlung von Papier, Textilien, Schaumstoffen, insbesondere Polyurethanschaumstoffen, ist von Bedeutung. Dabei erlaubt gerade die Verwendung der erfindungsgemäß stabilisierten Verfahrensprodukte mit Alkoholen und sauren Zusätzen besonders elegante Applikationsformen bei der gezielten Vernetzung. Hierbei kommt die aktivierende Wirkung dieser sauren Zusätze günstigerweise erst bei der Applikation der Produkte beim Verdampfungsprozeß der Alkohole enthaltenden Lösergemische zur Wirkung, während in verschlossenen Behältnissen diese sauren Zusätze eine völlig konstante Viskosität der Produkte gewährleisten. Die gezielte Vernetzung der erfindungsgemäßen Stoffe setzt jedoch sofort ein, sobald die Alkoholkonzentration z.B. im antrocknenden Film in Gegenwart von Luftfeuchtigkeit absinkt. Die gezielte, d.h. zu einem gewünschten Zeitpunkt erfolgende Vernetzung der Produkte, z.B. in Gegenwart von Luftfeuchtigkeit, kann durch die sauren Zusätze so stark gesteigert werden, daß sie in der Kälte bereits in wenigen Minuten vollständig ist, wobei die Vernetzung der erfindungsgemäßen Stoffe unter Ausbildung von Polysiloxan-Brückengliedern erfolgt.

Die folgenden Beispiele erläutern die Erfindung.

Beispiel 1:

200 Gewichtsteile (0,1 Mol) eines Adipinsäure-Äthylenglykol-polyesters der OH-Zahl 56 werden 30 Minuten bei 120°C entwässert und anschließend 30 Minuten bei dieser Temperatur mit 44,4 Gewichtsteilen 1-Isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-isocyanatomethyl-cyclohexan (= 0,2 Mol) zum α,ω -Diisocyanatoprepolymer umgesetzt. Man läßt die Temperatur des NCO-Prepolymeren auf 100°C fallen, verdünnt mit 100 Gewichtsteilen Toluol, kühlt die Lösung auf 30°C, verdünnt rasch mit 200 Gewichtsteilen eines Lösergemisches aus Toluol/tert. Butanol (1:1) und tropft in diese Lösung bei 20 - 24°C innerhalb von 20 Minuten unter schnellem Rühren eine Lösung von 13 Gewichtsteilen 1-Amino-3,3,5-trimethyl-5-aminomethyl-cyclohexan (= Isophorondiamin) und 9,8 Gewichtsteilen $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{Si}(-\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ in einem Lösergemisch aus 216 Gewichtsteilen wasserfreiem Toluol und 216 Gewichtsteilen wasserfreiem tert.-Butanol. Man erhält eine wasserklare Lösung eines Polyester-polyurethan-polyharnstoffes, in der die Äthoxysilanreste statistisch innerhalb der Kette eingebaut sind. Viskosität der Lösung : 1400 centi Poise bei 25°C (= Lösung A).

Die Lösung A ist völlig frei von Gelkörpern und vernetzten Polyadditionsprodukten. Feuchtigkeitsfrei gelagert ist die Lösung bei Raumtemperatur 30 Tage lang lagerbeständig ; nach dieser Zeit setzt ein fortlaufender Viskositätsanstieg ein, der alsbald 30 000 cP übersteigt und zu einer völligen Vernetzung des Polyurethan-polyharnstoffes führt. Alle Viskositätsmessungen werden hierbei in ungeöffneten, jeweils nur für eine Messung benutzten Probefläschen durchgeführt. Vor dem Einfüllen der Probe A wurden alle Probefläschchen auf 110°C erhitzt und heiß abgefüllt und verschlossen. Die fortlaufende Viskositätsmessung führt zu folgendem Befund: Die lagerstabilität der Probe (A) wird durch Zusatz von 0,5

17

Gewichtsprozent Essigsäureanhydrid extrem stark gesteigert, wobei man selbst nach einem halben Jahr bei 20 - 25°C eine praktisch unveränderte Viskosität von 1480 centi Poise bei 25°C findet (Lösung B).

Gießt man die Proben A und B auf Glasunterlagen, so erhält man hochwertige, auf Glas fest haftende Filme hoher Festigkeit, die bei A bei einer relativen Luftfeuchtigkeit von ca. 60 % in 35 Minuten quantitativ vernetzt sind, während die lagerstabilere Probe B bereits nach 15 Minuten nach erfolgter Filmbildung vollständig vernetzt ist. Hierbei wird die Prüfung des Gehaltes an vernetzten Polyurethan-polyharnstoffen durch gravimetrische Bestimmung von in Dimethylformamid nicht gelösten Anteilen durchgeführt. Diese Bestimmung erfolgt mit einer Genauigkeit von $\pm 0,5$ %, d.h. mit großer Genauigkeit, da unvernetzte Polyurethanpolyharnstoffe des Beispiels 1 über den gesamten Molekulargewichtsbereich von 40 000 bis 200 000 in Dimethylformamid bereits bei 40°C sehr rasch löslich sind.

Vernetzte Filme der beiden Proben A und B besitzen als hochelastische Lackierungen wie auch Beschichtungen infolge ihrer hohen Harnstoffgruppenkonzentration und daraus resultierender zwischenmolekularer Kräfte eine überraschend hohe Festigkeit, Dehnbarkeit, Elastizität und hervorragendes Abriebverhalten, höchste Lichtehtheit und Chemikalienbeständigkeit.

Ersetzt man die in diesem Beispiel zur extremen Stabilisierung verwendete Essigsäureanhydrid-Menge durch:

- a) 0,3 Gewichtsprozent Essigsäure
- b) 0,4 Gewichtsprozent Propionsäureanhydrid
- c) 0,05 Gewichtsprozent Dimethylcarbamidsäurechlorid
- d) 0,04 Gewichtsprozent Ameisensäure

18

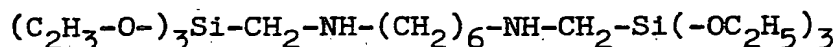
- e) 0,03 Gewichtsprozent p-Toluolsulfonsäuremethylester
- f) 0,05 Gewichtsprozent p-Toluolsulfonylisocyanat

wird über einen geprüften Zeitraum von 4 Monaten eine gute Lagerstabilität gemessen, wobei folgende Viskositätsänderungen bei 21°C gefunden werden:

- a) 1520 centi Poise
- b) 1550 centi Poise
- c) 1600 centi Poise
- d) 1580 centi Poise
- e) 1620 centi Poise
- f) 1570 centi Poise

Beispiel 2:

In 100 Gewichtsteilen hochgereinigtem, über P_2O_5 völlig von Wasser befreitem Dimethylformamid werden 25 Gewichtsteile 4,4'-Diisocyanato-diphenylmethan bei Raumtemperatur gelöst und auf 10°C abgekühlt. Im Verlaufe von 10 Minuten tropft man unter guter Rührung 46,8 Gewichtsteile des Kettenverlängerers



zu.

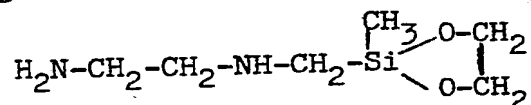
Man erhält einen hochmolekularen, außerordentlich reaktiven Polyharnstoff extrem hoher Äthoxysilanfunktionalität. Viskosität der erhaltenen Lösung bei 20°C : 1150 centi Poise. Das Polyadditionsprodukt vernetzt an Luft (= rel. Luftfeuchtigkeit von 30 - 70 %) in 2 Minuten quantitativ, wobei harte Filme entstehen.

Erhitzt man die Lösung, so beginnt bereits bei 40°C und sehr rasch bei 100°C unter Äthanolabspaltung innerhalb der Poly-

merkette 5-Silaimidazolidon-(2)-Ringschluß, wobei sehr harte, elastische Filme entstehen, die eine hohe thermische Beständigkeit aufweisen, da praktisch alle Wasserstoffatome in der Kette durch 5-Silaimidazolidon-(2)-Bildung substituiert sind. Nach einer 3-stündigen Temperaturbehandlung bei 210°C wird ein Film der gleich guten Biegsamkeit und Flexibilität erhalten.

Beispiel 3:

Dieses Beispiel zeigt, daß es nach dem erfindungsgemäßen Verfahren möglich ist, in einem Arbeitsgang hochwertige vernetzte Kunststoffe herzustellen. 200 Gewichtsteile des in Beispiel 1 verwendeten entwässerten Polyesters werden mit 87 Gewichtsteilen 4,4'-Diisocyanatodiphenylmethan bei 120°C umgesetzt. Anschließend werden bei 110°C 18 Gewichtsteile 1,4 Butandiol eingerührt und hierauf rasch 4,72 Gewichtsteile des zwei Aminogruppen enthaltenden Kettenverlängerers



zugefügt. Es wird sofort in eine Form gegossen, die nicht vorgeheizt ist, sondern an Luft (= 60 % rel. Luftfeuchtigkeit) bei Raumtemperatur gehalten wurde. Bereits nach 10 Minuten ist eine 0,5 cm dicke Prüfplatte durchvernetzt und besitzt nach 2 Tagen Lagerung bei 22°C folgende Eigenschaften:

Zugfestigkeit	190 kp/cm ²
Bruchdehnung	480 %
bleibende Dehnung	8 %
Shore-A-Härte	68
Elastizität	45 %

Beispiel 4:

Man verfährt wie in Beispiel 1 beschrieben, verwendet aber äquivalente Mengen anderer Diisocyanate zur Prepolymerbildung, und zwar:

- a) 33,6 Gewichtsteile Hexamethylendiisocyanat
- b) 37,6 Gewichtsteile m-Xylylendiisocyanat
- c) 42,0 Gewichtsteile Trimethylhexamethylendiisocyanat
- d) eine Mischung aus 16,8 Gewichtsteilen Hexamethylendiisocyanat und 22,2 Gewichtsteilen 1-Isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-isocyanatomethyl-cyclohexan
- e) 58 Gewichtsteile eines nach der deutschen Patentanmeldung Le A 11 106 hergestellten Isocyanat-Telomerisates aus Hexamethylendiisocyanat und Vinylacetat, das 40 Gewichtsprozent angepfropftes Polyvinylacetat enthält und in überschüssigem Hexamethylendiisocyanat gelöst ist. NCO-Gehalt der Lösung 29 %, Hexamethylendiisocyanat-Anteil 58 Gewichtsprozent.
- f) 52,4 Gewichtsteile 4,4'-Diisocyanatodicyclohexylmethan
- g) 25 Gewichtsteile 4,4'-Diisocyanatodiphenylmethan und 22,4 Teile 1-Isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-isocyanatomethylcyclohexan.
- h) 17,4 Gewichtsteile 1-Methylbenzol-2,4-diisocyanat und 22,4 Gewichtsteile 1-Isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-isocyanato-cyclohexan.

Die Polyharnstoffbildung und Einführung der reaktiven Äthoxysilan-Gruppen erfolgt genau wie in Beispiel 1, durch Verwendung einer Mischung von 13 Gewichtsteilen 1-Amino-3,3,5-trimethyl-5-aminomethylcyclohexan und 9,8 Gewichtsteilen $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{Si}(-\text{OC}_2\text{H}_5)_3$.

81

Als Lösergemisch verwendet man bei a) bis h) Toluol-Iso-
propanol (1:1). Man erhält lagerstabile und hoch reaktive,
durch Luftfeuchtigkeit kalt vernetzbare Polyester-poly-
urethan-polyharnstoffe in 20 gewichtsprozentiger Lösung,
die als Filme Zugfestigkeiten von 190 - 210 kp/cm² erreichen
und folgende Viskositäten bei 25°C aufweisen:

- a) 2400 centi Poise
- b) 3500 centi Poise
- c) 1900 centi Poise
- d) 2100 centi Poise
- e) 4800 centi Poise
- f) 3200 centi Poise
- g) 5300 centi Poise
- h) 4200 centi Poise

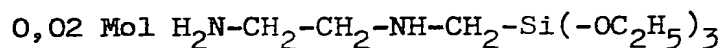
Gießt man 20 %-ige Lösungen der unter a - f) genannten
Polyurethan-Polyharnstoff-Lösungen auf Holz-, Metallblech-,
Textil-, Leder- und Kunststoff-Unterlagen, so erhält man
weiche, vernetzte und hochelastische Filme hoher Abrieb-
und hoher Knickbruchfestigkeit, die eine extrem hohe Licht-
echtheit besitzen und z.B. zur Herstellung hochelastischer
Lacküberzüge und Beschichtungen verwendet werden können.

Beispiel 5:

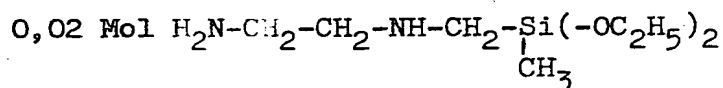
Man verfährt genau wie in Beispiel 1 beschrieben, ersetzt
aber das aus Toluol und tert.-Butanol bestehende Löserge-
misch durch das ebenfalls stabilisierend wirkende Dimethyl-
formamid (= wasserfrei). Man verfährt genau wie im Bei-
spiel 1, ersetzt aber das monomere Diisocyanat durch 50 Ge-
wichtsteile 4,4-Diisocyanato-diphenylmethan (Prepolymer-
bildung bei 90°C) und verwendet als Kettenverlängerungs-
mittel jeweils die folgenden Mischungen an Diaminen:

89

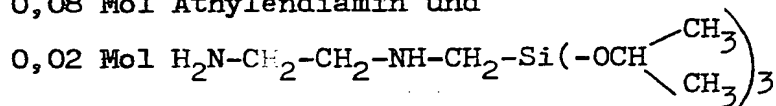
a) 0,08 Mol 1-Amino-3,3,5-trimethyl-5-aminomethyl-cyclohexan und



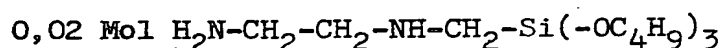
b) 0,08 Mol Äthylendiamin und



c) 0,08 Mol Äthylendiamin und

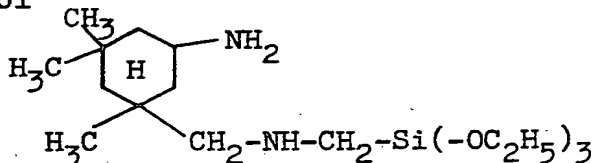


d) 0,08 Mol 4,4'-Diaminodicyclohexylmethan und

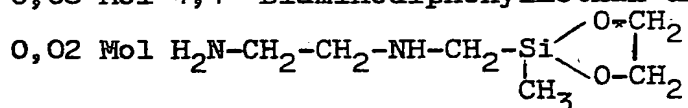


e) 0,08 Mol m-Xylylendiamin und

0,02 Mol



f) 0,08 Mol 4,4'-Diaminodiphenylmethan und



Alle Diaminmischungen a) bis f) werden in 120 Gewichtsteilen Isopropanol gelöst und im Verlaufe einer halben Stunde bei Raumtemperatur unter gutem Rühren in die Lösung des NCO-Prepolymeren in Dimethylformamid eingetropft.

Man erhält lagerstabile Lösungen, die folgende Viskositäten bei 25°C aufweisen:

- a) 2500 centi Poise
- b) 5800 centi Poise
- c) 6000 centi Poise
- d) 3500 centi Poise
- e) 3500 centi Poise
- f) 9300 centi Poise

Gießt man die Proben auf Glasunterlagen und verdampft Dimethylformamid bei 70°C an atmosphärischer Luft, so werden über Siloxangruppen vernetzte Filme erhalten, die sogar in siedendem Dimethylformamid vollständig unlöslich sind.

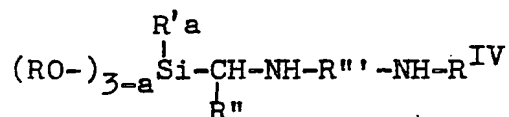
Beispiel 6:

Man verfährt genau wie in Beispiel 1, verwendet aber als Kettenverlängerungsmittel nur 4,5 Gewichtsteile $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ und zusätzlich 4,8 Gewichtsteile des Kettenabbrechers $\text{C}_6\text{H}_{11}-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{Si}(-\text{OC}_2\text{H}_5)_3$.

Ansonsten verfährt man genau nach den Angaben des Beispiel 1. Man erhält Polyadditionsprodukte, die neben dem statistischen Einbau der Äthoxysilanreste zusätzlich Silyharnstoffgruppen mit Äthoxysilanresten als Endgruppen besitzen. Viskosität der Lösung: 850 cP/25°C. Gießt man Filme aus dieser Lösung, so vernetzen sie bereits nach 10 Minuten an der Luft bei einer reaktiven Feuchtigkeit von 60 %.

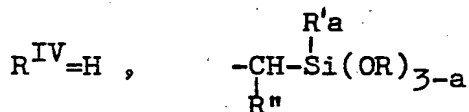
Patentansprüche:

- (1) Verfahren zur Herstellung von Alkoxysilangruppen aufweisenden Polyadditionsprodukten, dadurch gekennzeichnet, daß man Verbindungen der allgemeinen Formel



in der

- R ein C₁-C₁₈-Alkyl- oder C₄-C₁₄-Cycloalkylrest oder ein Phenylrest,
 R' ein gegebenenfalls halogen- oder cyansubstituierter C₁-C₁₈-Alkyl-, C₄-C₁₀-Cycloalkyl- oder C₆-C₁₀-Arylrest,
 R'' ein Wasserstoffatom oder ein Methyl- oder Phenylrest,
 R''' ein zweiwertiger aliphatischer, cycloaliphatischer, araliphatischer oder aromatischer Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 16 Kohlenstoffatomen,



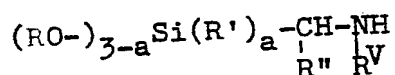
und a=0,1,2 ist,
 mit Polyisocyanaten und gegebenenfalls Verbindungen mit mindestens zwei aktiven Wasserstoffatomen vom Molekulargewicht von 62 bis 6000, gegebenenfalls in Lösungsmitteln, umgesetzt.

- 2) Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Lösungsmittel vollständig oder teilweise aus sekundären oder tertiären Alkoholen oder halogenierten Kohlenwasserstoffen oder acylierten Amiden besteht.
- 3) Verfahren gemäß Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet,

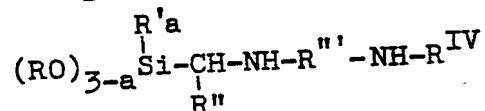
25

daß als sekundärer Alkohol Isopropylalkohol, als tertiärer Alkohol tert. Butanol, als halogenierte Kohlenwasserstoffe Methylenchlorid, Chloroform, Trichlormonofluormethan, Perchloräthylen oder Trichloräthylen und als acylierte Amide Dimethylformamid, Methylformamid und Dimethylacetamid verwendet werden.

- 4) Verfahren gemäß Ansprüche 1 - 3, dadurch gekennzeichnet, daß Aminoalkylsilanderivate der allgemeinen Formel



in der R, R', R'' und a die schon genannte Bedeutung aufweisen, und R^V ein Wasserstoffatom oder ein gegebenenfalls cyansubstituierter Alkyl-, Cycloalkyl-, Arylalkyl-, Aryl- oder Alkylarylrest mit bis zu 46 C-Atomen darstellt, in Mengen von 2 - 60 Gewichtsprozent, bezogen auf die Verbindung der allgemeinen Formel



in der R, R', R'', R''', R^{IV} und a die schon genannte Bedeutung aufweisen, mitverwendet werden.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

THIS PAGE BLANK (USPTO)